

М. М. Повилайтис, Н. И. Органиова

## К ВОПРОСУ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ СЛЮД

## ВВЕДЕНИЕ

Кристаллохимические особенности слюд — исключительная емкость их в отношении примесей — обусловили тесную зависимость состава от условий образования. Это качество возбудило особый интерес к данной группе минералов. Еще Аренс предложил использовать наличие примеси олова в слюдах из пегматитов как критерий для суждения о возможности обнаружения месторождений этого металла (Аренс, Либенберг, 1952<sub>2</sub>). Высказано предположение о возможности использования результатов изучения химического состава слюд боковых пород для поисков сленых литийсодержащих рудных тел (Гинзбург, 1959).

Исследуя минералы одного из гранитных массивов Советского Союза, мы обнаружили, что слюды разных генераций значительно различаются по составу, причем некоторые из них относятся к редким разновидностям. Это побудило нас попытаться выяснить закономерности изменения химического состава слюд во времени и в зависимости от состава вмещающей среды и связь физических свойств слюд с их химическим составом. Кроме того, нами приводятся данные о зависимости полиморфизма слюд от их состава и условий образования с использованием данных изучения монокристаллов.

Массив образовался в несколько фаз и состоит из лейкократовых гранитов (аляскитов) — крупнозернистыми порфиридовидными, среднезернистыми равнозернистыми, мелкозернистыми порфиридовидными, а также гранит-порфирами (перечислены в порядке образования). В массиве есть дорудные и внутрирудные дайки мелкозернистых гранитов, во многих местах имеющие ритмично-зональное строение, и вольфрамоносные кварцевые жилы и прожилки, сопровождаемые слюдяно-кварцевыми грейзенами. Единичные кварцевые жилы залегают в экзоконтактовой зоне массива — в серпентинитах.

В жилах, залегающих среди серпентинитов, содержатся, помимо кварца и слюды, изумруд, шеелит, молибденит, монацит, ильменорутил и в ничтожном количестве топаз; жилы сопровождаются флогопитовыми и флогопито-кварцевыми грейзенами. Среди жил, залегающих в гранитах, имеются протолитионито-кварцевые и мусковито-кварцевые. В состав первых входят, помимо кварца и слюды, вольфрамит, касситерит, магнетит, молибденит, топаз, флюорит, берилл, гельвин, иногда — монацит, ильменорутил, титанат урана. Эти жилы характеризуются широким развитием околосильных топазо-протолитионито-кварцевых грейзенов.

В мусковито-кварцевых жилах встречаются кварц, мусковит, вольфрамит, касситерит, монацит, анатаз. Эти жилы имеют менее разнообразный

минеральный состав, чем протолитионито-кварцевые, и каждый минерал находится здесь в значительно меньшем количестве; например, содержание вольфрамита ниже в 10 раз. Масштабы околожильной грейзенизации (мусковито-кварцевой) здесь также значительно меньше; в этих жилах почти не встречаются минералы, содержащие в большом количестве фтор (топаз, флюорит) и железо.

Имеются еще более поздние жилы, в состав которых входят лишь кварц (преимущественно), флюорит и гематит. В их залльбандах изменение вмещающих пород не проявилось вовсе.

Слюды по распространенности в жилах уступают только кварцу. Они широко развиты также в гранитах. Это, главным образом, средние члены изоморфного ряда биотит — лепидолит (литиевый биотит, протолитионит, цинвальдит). Развиты также флогопит и мусковит; изредка встречается онкозин.

Описание слюд приводится в последовательности их образования. Исключение составляют флогопит, образовавшийся одновременно с протолитионитом, и мусковит (обр. 1059), взятый из жил, соотношение которых с другими не установлено.

### УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит образовались раньше других разновидностей. Наиболее ранним является литиевый биотит<sup>1</sup> (обр. 549). Он содержится в крупно- и среднезернистых порфиридных гранитах, будучи здесь одним из поздних минералов. Аллотриоморфен относительно плагиоклаза и кварца (рис. 1).

Более поздним, чем биотит, является цинвальдит. Последний наблюдается в дайках мелкозернистых гранитов с ритмично-зональным строением, выражающимся в закономерном чередовании параллельных контактам зон, различающихся по характеру развития в них минералов: зон обычной породы, в которых не наблюдается признаков ориентированного роста зерен, и зон, сложенных одним или несколькими, преимущественно порообразующими, минералами, в которых признаки ориентированного роста зерен имеются. В этих телах приконтактовые зоны сложены гранитом, а осевые — кварцем. Цинвальдит встречается в зонах ориентированного роста; ассоциируется с кварцем, микроклином, альбитом, молибденитом, иногда — с вольфрамитом или топазом, бериллом, эвксенитом и титанатом урана. Нами детально исследованы два образца цинвальдита одной из этих даек, взятые из ранней зоны ориентированного роста, где он преобладает над другими минералами — кварцем, микроклином, плагиоклазом, повеллитом, образующим псевдоморфозы по молибдениту (обр. 1143), и из осевой зоны ориентированного роста, где он ассоциируется с топазом, кварцем, повеллитом (псевдоморфозы по молибдениту), которым он количественно подчинен (обр. 1358).

Близкая к цинвальдиту по составу слюда — протолитионит (обр. 472) — содержится в топазо-слюдяно-кварцевом грейзене, а местами и в жильном заполнении особенно богатых вольфрамитом жил. В околожильной породе эта слюда заместила полевые шпаты, в первую очередь — плагиоклаз. Размер ее листочков в грейзене достигает 3—5 мм, в жильном заполнении — 20 мм. В кварце и полевом шпате жильного заполнения она включена в виде отдельных чешуек, чаще приуроченных

<sup>1</sup> В дальнейшем, для краткости изложения, мы будем называть эту слюду биотитом.

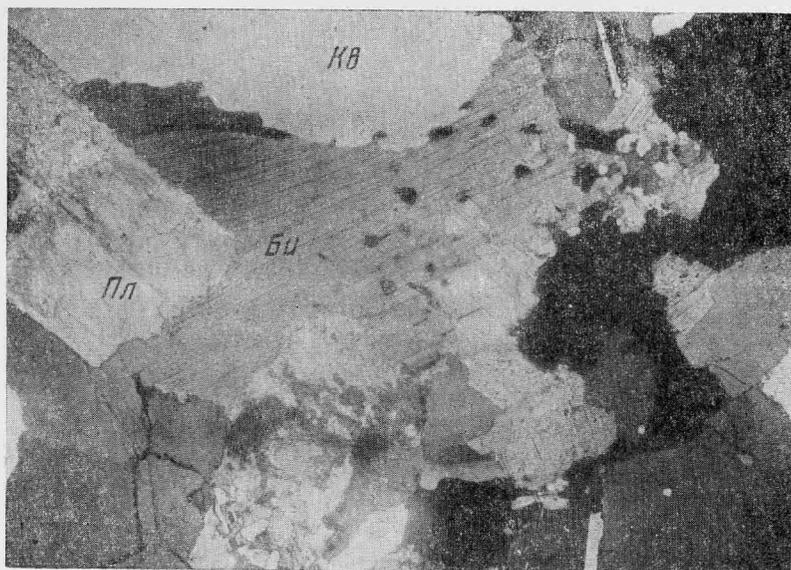


Рис. 1. Соотношение биотита (Би) с плагиоклазом (Пл) и кварцем (Кв) в крупнозернистом порфировидном граните. С анализатором, увел. 46.

к зальбандам, а также сферолитов (поперечником 1 см); кроме того, она заполняет друзовые полости. Призальбандовые оторочки сопровождаются лишь маломощными прожилками; эта слюда аллотриоморфна по отношению к топазу, гранату, кварцу и идиоморфна относительно касситерита, молибденита и микроклина. Нередко ассоциируется с магнетитом, располагаясь вокруг его скоплений.

В других жилах, с несколько иной минерализацией, протолитионит (обр. 553) входит в состав слюдяно-кварцевого грейзена; в значительно меньших количествах он наблюдается в друзовых полостях. Здесь протолитионит аллотриоморфен по отношению к ильменорутилу, монациту, циркону и идиоморфен по отношению к кварцу. Под микроскопом видно, что эта слюда замещается почти бесцветной с зеленовато-серым оттенком и затем — бесцветной.

Протолитионит (обр. 160) слагает, кроме того, почти мономинеральные грейзены<sup>1</sup>, распространенные очень мало в виде зон протяжением до 50 см и мощностью до 3 см, а также небольших гнездообразных участков. Они образовались после протолитионито-кварцевых жил, относящихся к главному продуктивному этапу минерализации, главным образом, в результате замещения слюдой жильного кварца и слюдяно-кварцевого грейзена. Чешуйки протолитионита имеют размер от десятых долей миллиметра до 3 мм.

Флогопит (обр. 141) развит в жилах, залегающих среди ультраосновных пород. Он наиболее распространен в флогопитовых породах, слагающих околожильные зоны. Иногда флогопитовая порода приурочена только к лежащему боку, а висячем боку залегает флогопито-кварцевый грейзен. Размер чешуек в грейзенах увеличивается по направлению к жильному заполнению от 1 до 8 мм и особенно велик в призальбандовых оторочках и на поверхности ксенолитов, встречающихся в

<sup>1</sup> Эти грейзены далее для краткости мы называем протолитионитовыми.

жильном кварце. В жильном заполнении флогопит по отношению к изумруду почти всегда аллотриоморфен, к шеелиту и кварцу — идиоморфен.

**М у с к о в и т** — наиболее поздняя генерация слюды — наблюдается в безрудных кварцевых жилах (обр. 1059) и в вольфрамито-кварцевых (обр. 543), пространственно разобщенных с упомянутыми выше. В околожильных грейзенах ассоциируется с кварцем, цирконом и анатазом, образует призальбандовые оторочки, в которых ассоциируется с вольфрамитом, касситеритом (менее железистым, чем упомянутый выше), монацитом.

В некоторых жилах имеются слюды двух генераций. Так, протолитионит частично замещен бесцветной слюдкой. В других жилах, наряду с более ранним флогопитом, на стенках трещин в жильном кварце или в виде псевдоморфоз по топазу изредка встречается светло-зеленая слюдка.

### ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛЮД

**О к р а с к а.** Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит окрашены в черный (при содержании FeO более 13%) или темно-зеленый (при содержании FeO менее 13%) цвет; окраска флогопита — коричневая, мусковита — от бледно-зеленой до зеленой (также в зависимости от содержания железа). Циннвальдиты отличаются от циннвальдитов Рудных гор интенсивной окраской. На рис. 2 приведены кривые светопоглощения циннвальдитов (обр. 1358, 1143) и флогопита (обр. 141), построенные по данным, полученным в лаборатории С. В. Грум-Гржимайло.

У циннвальдита, протолитионита и мусковита окраска зональная, что свидетельствует об изменении состава в ходе кристаллизации. У флогопита зональность отсутствует.

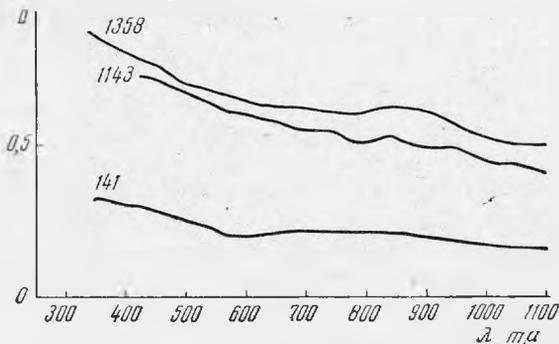


Рис. 2. Кривые светопоглощения [циннвальдитов (обр. 1143 и 1358) и флогопита (обр. 141)]

**У д е л ь н ы й в е с.** У изученных слюд (см. ниже табл. 3) удельный вес повышен вследствие увеличенного содержания в них железа. На графике, построенном нами на основе материалов полных химических анализов и значений удельного веса слюд, зависимость между содержанием железа и значением удельного веса выразилась прямой линией<sup>1</sup> (рис. 3). Поэтому в данном конкретном случае — в слюдах с резким преобладанием двухвалентного железа над трехвалентным и с небольшим содержанием окислов титана оказалось возможным ориентировочно определять содержание железа в слюдах по их удельному весу путем сопостав-

<sup>1</sup> График построен по числам, соответствующим общему количеству атомов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в формуле слюд. Удельный вес определен В. С. Амелиной методом гидростатического взвешивания из навески 60 м

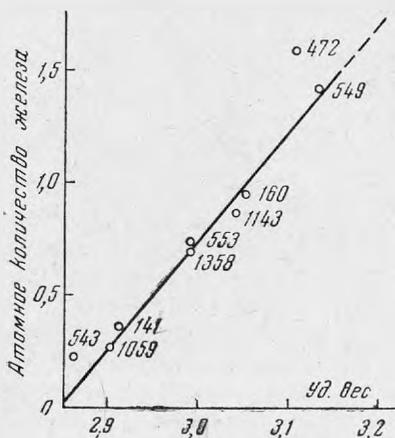
ления с реперными образцами; в других случаях это считается затруднительным (Островский, Петров, 1940; Соболев, 1950). Исключением оказался лишь обр. 472, отличающийся повышенным содержанием трехвалентного железа.

**Оптические свойства слюд.** Наиболее низкие показатели преломления отмечены у флогопита, циннвальдита, маложелезистого мусковита — слюд с повышенным содержанием элементов, имеющих малые атомные веса (лития, магния, алюминия в шестерной координации), и следовательно, с пониженным содержанием элементов с высокими атомными весами (главным образом железа).

Оптические свойства слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит, а также мусковитов обнаружили зависимость от содержания железа: показатели преломления и двупреломление возрастают по мере увеличения содержания железа. Кривая, выражающая эту зависимость, сложная; поэтому определить содержание железа на основании только оптических данных для большинства рассматриваемых литиевых слюд невозможно. Исключением является биотит из крупнозернистых порфировидных гранитов: оптические свойства этого биотита соответствуют оптическим свойствам биотита с содержанием окислов железа около 22%, что совпадает с данными химического анализа.

Вывод А. П. Гинзбурга о том, что «по величине  $2V$ , несомненно, можно судить о составе литиевых слюд» (Гинзбург, Берхин, 1953, стр. 120) для данного случая неприменим. Согласно приводимой этими исследователями кривой зависимости угла оптических осей слюд ряда биотит — лепидолит от содержания в них  $R^{II}$  изученные нами циннвальдиты с повышенным содержанием железа должны иметь угол оптических осей, равный 20—25°, протолитиониты — около 20°; однако фактически и у тех, и у других угол оптических осей близок к нулю. Отметим, кстати, что изученные нами циннвальдиты и протолитиониты отличаются от их маложелезистых аналогов (например, циннвальдитов из грейзеновых месторождений Рудных гор) не только меньшим углом оптических осей, но и несколько повышенными показателями преломления.

Рис. 3. Зависимость удельного веса слюд от содержания железа (цифры на графике — номера образцов)



Вывод А. П. Гинзбурга о том, что «по величине  $2V$ , несомненно, можно судить о составе литиевых слюд» (Гинзбург, Берхин, 1953, стр. 120) для данного случая неприменим. Согласно приводимой этими исследователями кривой зависимости угла оптических осей слюд ряда биотит — лепидолит от содержания в них  $R^{II}$  изученные нами циннвальдиты с повышенным содержанием железа должны иметь угол оптических осей, равный 20—25°, протолитиониты — около 20°; однако фактически и у тех, и у других угол оптических осей близок к нулю. Отметим, кстати, что изученные нами циннвальдиты и протолитиониты отличаются от их маложелезистых аналогов (например, циннвальдитов из грейзеновых месторождений Рудных гор) не только меньшим углом оптических осей, но и несколько повышенными показателями преломления.

**Термические свойства слюд.** Кривая нагревания нашего образца литиевого биотита (фиг. 4, А, обр. 549) соответствует приводимым А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной (1956) кривым нагревания обычного биотита, а не литиевого (см. фиг. 30 в упомянутой работе), несмотря на исключительное сходство с последним по химическому составу. По-видимому, вопрос о кривых нагревания литиевых биотитов требует доработки.

Кривые нагревания железистых циннвальдитов (рис. 4, А, обр. 1143 и 1358) приводятся в литературе впервые. На них имеется лишь один пик, очень четко выраженный, эндотермического характера, с началом при температуре 890° С (обр. 1143) и 930° С (обр. 1358) и очень слабо выраженный, пологий экзотермический эффект при температуре 200—300° С. Эти кривые нагревания сходны с кривыми нагревания лепидолита и

литинита, полученными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной, но в то же время и отличаются от них. Изученные упомянутыми авторами слюды также имеют один четкий эндотермический эффект, но начало его приходится на 750—800° С. Этот термический эффект авторы связывают с удалением конституционной воды, при котором также происходит распад решетки и обесцвечивание.

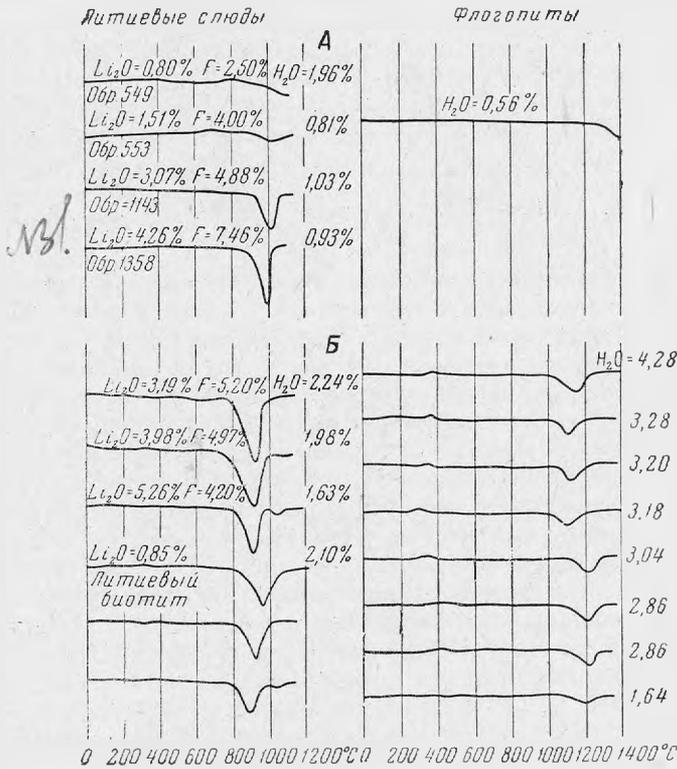


Рис. 4. Кривые нагревания слюд

А — по данным авторов; Б — по А. И. Цветкову и Е. П. Вальяшихиной (1956)  
Обр. 549 — литиевый биотит; обр. 553 — протолитинит; обр. 1143, обр. 1358 — цинвальдит

Из сопоставления кривых нагревания этих слюд (рис. 4, А, обр. 549, 553, 1143, 1358; рис. 4, Б, первые 3 кривые) и их химического состава выявляется закономерность, вносящая существенные поправки в истолкование кривых нагревания литиевых слюд вообще: чем выше содержание фтора, тем больше величина эндотермического эффекта и тем ниже температура начала последнего. Это может свидетельствовать о том, что эндотермический эффект на кривых нагревания литиевых слюд обусловлен не удалением конституционной воды (как предполагалось ранее на основании проведенного А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной сопоставления кривых потери веса при нагревании слюд с содержанием воды, определение которой проводилось только по данным термического анализа), а удалением фтора.

Проведенные для проверки этого предположения спектральный и неполный химический анализы спеков, полученных при исследовании термических свойств слюд, подтвердили меньшее содержание фтора и лития в них, по сравнению с исходными слюдами (табл. 1).

н.д.  $\text{KF}$  или  $\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SiF}_4$ .

Терм.  
слюд!

Т а б л и ц а 1

Содержание F, H<sub>2</sub>O и Li<sub>2</sub>O в слюдах до и после прокаливания (вес. %)

Компоненты	Обр. 549		Обр. 1143		Обр. 1358		Обр. 141	
	слюда	спек	слюда	спек	слюда	спек	слюда	спек
F	2,50	1,04	4,88	2,93	7,46	4,52	6,21	4,72
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,06	Не обн.	Не обн.	0,11	0,00	} 0,72	0,00	Нет
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,96	0,68	1,03	0,10	0,93		0,56	0,61
Li <sub>2</sub> O	0,80	0,72	3,07	2,28	4,26	Не опр.	0,36	0,196
Аналитик	Т. А. При- лудкая		Л. С. Абрамова		Г. Е. Ка- ленчук		А. И. Ба- това	

Не ясны причины более высокой температуры эндотермического эффекта у рассматриваемых литиевых слюд, чем у литиевых слюд, изучавшихся А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной. Можно лишь предположить, что кристаллическая решетка литийсодержащих железистых слюд, вследствие большего сходства радиусов ионов, находящихся в октаэдрической координации, прочнее кристаллической решетки литийсодержащих алюминиевых слюд. К сожалению, для выяснения этих вопросов не удается использовать даже тот скудный материал по термике слюд, который имеется в литературе, поскольку только для некоторых из них приведены данные химических анализов.

Очень слабо выраженный пологий экзотермический эффект при 200—300°С обусловлен, по-видимому, окислением двухвалентного железа, как это можно предположить на основании аналогии с исследованными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной железосодержащими слюдами.

Кривая нагревания флогопита не обнаружила термических эффектов до температуры 1260°С. Лишь при указанной температуре имеет место начало экзотермического эффекта, обусловленное разрушением решетки и плавлением вещества. Флогопит, доведенный до температуры 1300°С, оплавился, не потеряв при этом коричневую окраску.

Сравнение кривых нагревания изученных нами слюд с кривыми нагревания слюд, полученными А. И. Цветковым и Е. П. Вальяшихиной, приводит к ряду интересных выводов:

1. Флогопит — самая устойчивая в термическом отношении слюда: температура начала эндотермических эффектов этой слюды, в отличие от всех других, выше 1000°С. Это свидетельствует о прочности кристаллической решетки флогопита.

А. И. Цветковым и А. П. Вальяшихиной отмечалась большая прочность кристаллической решетки флогопита по сравнению с мусковитом. По мнению этих авторов, упомянутая принципиальная особенность его свидетельствует о более прочной связи гидроксильных групп в решетке флогопита по сравнению с мусковитом. Нам кажется необходимым подчеркнуть, что прочность решетки флогопита превышает прочность ее не только у мусковита, но и всех других слюд. И это не случайно. Как будет показано ниже, в кристаллической решетке флогопита в октаэдрической координации находятся ионы с почти одинаковыми радиусами при резком преобладании ионов магния. Такая большая чистота и однородность решетки не может не сказаться на ее прочности, следствием чего и является высокая термическая устойчивость флогопита по сравнению с другими слюдами.

С этим нашим выводом согласуется и тот факт, что искусственный флогопит, получаемый из шихты со стехиометрическими соотношениями компонентов, в отличие от природного, после нагрева и выдержки при  $1000^{\circ}\text{C}$  в одинаковых условиях, не обнаруживает изменения кристаллической структуры (Ямзин и др., 1955).

2. Наши данные подтверждают вывод А. И. Цветкова и Е. П. Вальяшихиной о том, что эндотермический прогиб на кривых нагревания флогопита обусловлен содержанием в минерале воды, и площадь его тем меньше, чем меньше содержание последней. На термической кривой нашего образца этот прогиб отсутствует, что вызвано почти полным отсутствием в образце воды.

3. Эндотермическому прогибу на кривых нагревания флогопита соответствует не только выделение воды, но и плавление образцов. Из рассмотрения кривых следует, что флогопит начинает плавиться при разных температурах. Температура начала эндотермического эффекта так же, как и величина его, зависят от содержания в образце воды: у образцов с содержанием воды меньше 1% плавление начинается при температуре  $1260^{\circ}\text{C}$ ; образцы с содержанием воды 1—3% начинают плавиться при температуре  $1100^{\circ}\text{C}$ , образцы с содержанием воды 3—4,28% — при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Поскольку содержание воды в минерале тем меньше, чем больше содержание в нем фтора, можно прийти к выводу о том, что наиболее устойчивы к нагреванию разновидности флогопитов, крайне богатые фтором. Это отмечалось рядом исследователей (Ямзин, 1955, и др.), и учитывается при производстве устойчивой к термическим ударам синтетической слюды (Лейзерзон, 1958).

При отсутствии других данных наличие и величину термического прогиба на кривых нагревания флогопита (и литиевых слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит), а также температуру начала соответствующего эффекта можно использовать для ориентировочного определения содержания гидроксидов и фтора.

### СТРУКТУРА СЛЮД

Слюды подверглись рентгеноструктурному изучению. Были сняты дебаграммы всех образцов, а также нулевые развертки вокруг оси  $a$  всех образцов, кроме мусковитов и протолитионита (обр. 472).

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий на дебаграммах слюд изоморфной серии биотит — лепидолит сходны (табл. 2). Однако есть в них и некоторое различие. Прежде всего, наблюдается закономерное изменение параметра  $b$  (рассчитан по линии 060).

Напомним, что размеры элементарных ячеек слюд определяются размерностью октаэдрических и тетраэдрических сеток. Как правило, ненарушенная тетраэдрическая сетка имеет больший размер, чем октаэдрическая. Поэтому в результирующем слое тетраэдрическая сетка сжимается, а октаэдрическая — растягивается. Как показал в своей работе по детальной расшифровке структуры мусковита Родослович (Rodoslovich, 1960), а также другие исследователи (Newnham, Brindley, 1956; Дриц, Кашаев, 1960), изучавшие структуры слоистых силикатов, сжатие тетраэдрической сетки осуществляется за счет поворота тетраэдров из их идеальных, с гексагональной симметрией, расположений и некоторого их наклона относительно перпендикуляра к плоскости слоя.

Растяжение октаэдрической сетки определяется, кроме количества Al в тетраэдрах, эластичностью самой октаэдрической сетки, связанной с размерами и поляризационными свойствами октаэдрических катионов.

Таблица 2

Результаты расчета дебаеграмм слюд (Fe-излучение;  $2R = 86$  мк;  $d = 0,3$  мк)

Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит																					Флогопит, обр. 141			Мусковит из околожильного слюдяно-кварцевого грейзена								
Литисный биотит из крупнозернистого пор- фиоровидного гранита, обр. 549			Циннвальдит из гранитной дайки с ритмично-зональным строением			протолитионит																										
			из ранней зоны, обр. 1143		из поздней зоны, обр. 1358	из околожильного слюдяно- кварцевого грейзена			из мономинераль- ного грейзена			обр. 160			обр. 1059			обр. 543														
двухслойная $2M_1$			трехслойная $3T$			однослойная $1M$			смесь трехслойной $3T$ и двухслойной $2M_1$												однослойная $1M$ или трех- слойная $3T$			трехслойная $3T$			трехслойная $3T$			двухслойные $2M_1$		
I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl	I	d	hkl
10	9,62	002	10	9,82	003	10	9,65	001	10	9,76	(002)2M	10	9,85	—	10	9,57	003	10	9,91	003	10	9,79	10	9,85	CO2							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	5,41	2	5,44	—						
1	4,93	004	3	4,98	006	3	4,85	002	4	4,72	(004)2M	1	4,98	—	1	4,94	006	2	4,98	006	7	4,93	8	4,93	004							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	4,73	—							
4	4,58	002	6	4,43	100	3	4,56	020	7	4,50	(020)2M	3	4,58	—	4	4,54	100	4	4,58	100	8	4,47	9	4,47	020							
—	—	—	1	4,32	102	—	—	—	1	4,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4,31	4	4,30	111							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4,20	—	—							
1	4,05	112	1	4,02	103	—	—	—	1	4,14	—	1	4,03	—	—	—	1	4,03	103	—	—	4	4,11	112								
2	3,91	113	5	3,91	104	3	3,89	111	4	3,92	—	2	3,91	—	3	3,89	104	1	3,89	104	5	3,86	5	3,86	113							
—	—	—	2	3,69	$\beta$ (106)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3,71	5	3,70	023							
6	3,62	113	7	3,62	105	8	3,61	112	5	3,64	—	6	3,64	—	7	3,62	105	7	3,64	105	3	3,62	3	3,64	$\beta$							
1	3,53	114	—	—	—	—	—	—	1	3,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,47	8	3,48	114							
—	—	—	8	3,33	106	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3,33	024								
9	3,29	006	10	3,29	009	10	3,27	003	10	3,29	—	9	3,32	—	9	3,28	009	10	3,33	009	10	3,29	10	3,31	006							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	3,20	(114)2M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	3,20	8	3,20	114							
5	3,11	115	7	3,10	107	8	3,08	112	4	3,10	—	5	3,12	—	7	3,10	107	6	3,12	107	—	—	—	—	—							
1	3,02	025	—	—	—	—	—	—	2	2,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	2,98	7	2,98	025							
6	2,88	115	8	2,88	108	7	2,88	113	7	2,87	—	6	2,90	—	7	2,84	108	6	2,89	108	7	2,84	7	2,84	115							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,84	(116)2M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2,77	5	2,77	116							
2	2,67	026	3	2,67	109	4	2,67	023	3	2,67	—	4	2,67	—	4	2,67	109	4	2,67	109	8	2,72	3	2,59	026							
8	2,63	—	9	2,60	—	8	2,59	—	8	2,59	—	7	2,63	—	7	2,60	—	7	2,62	—	—	9	2,56	—								
4	2,49	008	4	2,47	00.12	4	2,46	004	3	2,48	—	3	2,49	—	4	2,47	00.12	3	2,49	00.12	3	2,48	3	2,48	008							
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2,45	—	—							



Чем больше растягивается октаэдрическая сетка, тем меньше становится ее толщина (Bradley, 1957). Кроме того, на размеры элементарной ячейки влияют степень упорядочения в расположении катионов и степень заполнения октаэдрических положений. С упорядочением в расположении катионов размеры элементарной ячейки уменьшаются. В том же направлении действует, по-видимому, неполное заполнение октаэдрических положений в триоктаэдрических слюдах [распространенность подобных вакансий отражена в работе Фостер (Foster, 1960)].

Анионное содержание также играет роль в результирующих размерах слюдяных слоев.

В изученных нами слюдах изоморфного ряда биотит — лепидолит решающее влияние на значение  $b$  оказывает содержание Al в тетраэдрах: чем больше атомов Si замещено Al с большим размером ионного радиуса ( $r_{\text{Si}^{4+}} = 0,39 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$ ), тем больше величина  $b$ . Из этой закономерности несколько выпадает протолитионит (обр. 472), который должен был дать максимальное значение  $b$ , а дал величину  $b$ , немного меньшую, чем обр. 553 той же разновидности слюды.

Зависимость параметра  $b$  от содержания тетраэдрического Al не является линейной, что обусловлено, по-видимому, влиянием на параметры элементарной ячейки других изоморфных замещений, о чем более подробно сказано в дальнейшем. Как правило, замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  сопровождается в данной серии образцов уменьшением числа атомов одновалентного Li в октаэдрическом слое (исключение составляет лишь обр. 553; обр. 472 практически не выпадает из этого правила).

Другой размер элемента структуры — толщина слоя — остается постоянным во всех рассматриваемых образцах в пределах точности измерения, за исключением литиевого биотита (обр. 549), где этот размер больше. Упомянутый образец литиевого биотита, имеющий почти одинаковый состав с протолитионитом (обр. 472), отличается от него по толщине слоя: он имеет большее значение  $2 \sin \beta$ . Это можно объяснить меньшим содержанием в нем фтора, поскольку известно, что при небольших колебаниях в катионном составе увеличение содержания F приводит к уменьшению толщины слюдяного слоя (Gower, 1957). Сохранение величины  $\sin \beta$  изученных слюд при заметном изменении размера  $b$  обусловлено, возможно, сложностью химического состава и встречным влиянием различных замещений.

Интенсивность дебаевских линий при приблизительно одинаковой геометрии элементарной ячейки вещества определяется прежде всего сортом атомов (их рассеивающими способностями), степенью заполнения октаэдрических положений, а также наличием или отсутствием упорядочения в расположении атомов. Закономерного изменения интенсивностей линий с изменением состава на дебаеграммах при визуальной оценке интенсивностей не обнаружено, что также можно объяснить различным содержанием в данных образцах многих компонентов.

Дебаеграммы слюд рассматриваемой изоморфной серии различаются в области, чувствительной для определения полиморфных модификаций слюд, от 4 до 2,50  $\text{ \AA}$ . Это различие чаще всего состоит в появлении дополнительных слабых линий при увеличении числа слоев в элементарной ячейке. Однако поскольку полиморфные модификации  $^1 1M$  и  $3T$  триоктаэдрических слюд дают одинаковые дебаеграммы, а сложные типы полиморфизма по ним можно не заметить, необходима съемка монокристаллов на рентгеновском гониометре, позволяющая однозначно определить

<sup>1</sup> Символы, принятые для обозначения полиморфных модификаций, основаны на следующем: первая цифра обозначает число слоев в элементарной ячейке, буква соответствует сингонии ( $M$  — моноклинная,  $T$  — тригональная).

полиморфную модификацию слюды по геометрии расположения пятен на нулевой развертке вокруг оси  $a$ . Эти исследования привели к следующим результатам.

Литиевый биотит (обр. 549) принадлежит к типу<sup>1</sup>  $2M_1$ . Укажем, что тип  $2M_1$ , по литературным данным, характерен для структуры мусковита. Нулевые развертки  $0kl$  —  $2M_1$  мусковита и  $2M_1$  биотита имеют геометрическое различие: на нулевых развертках триоктаэдрических слюд отсутствуют отражения  $06l$  с  $l \neq 2n$ , что свидетельствует об их близости к идеальной структуре Джексона и Веста; у мусковита  $2M_1$  эти отражения имеются, что связано, как показал Родослович (Podoslovich, 1960), с отклонением октаэдрических катионов от их идеальных положений из-за неполного заполнения октаэдрического слоя. Изученный нами литиевый биотит дал развертку  $0kl$ , характерную для двуслойной биотитовой структуры.

Предшествующие исследователи полиморфизма природных триоктаэдрических слюд показали, что большинство из них кристаллизуется в форме  $1M$ , иногда встречается  $3T$  и редко —  $2M_1$ . Так, Хендрикс и Джефферсон (Hendricks, Jefferson, 1939) указывают, что из приблизительно 60 образцов изученных ими триоктаэдрических слюд, 45 оказались  $1M$ , восемь —  $3T$ , пять —  $2M_1$ . В работе Смита и Иодера (Smith, Joder, 1956) упомянут биотит, кристаллизовавшийся в такой же полиморфной модификации, как и изученный нами, —  $2M_1$ .

Работы Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954, 1955) по синтезу слюд показали, что при одинаковом химическом составе по мере увеличения температуры и времени кристаллизации мусковит изменяется от полиморфной модификации  $1Md^2$  к  $1M$ , а затем — к  $2M_1$ . Для триоктаэдрических флогопитов в качестве конечного продукта получается полиморфная модификация  $1M$  или  $3T$ , а природная  $2M_1$  форма после тепловой обработки переходит в форму  $1M$ . Таким образом, для мусковитов и флогопитов наиболее устойчивы полиморфные модификации  $2M_1$  и  $1M$  соответственно. Принадлежность рассматриваемого нами биотита к типу  $2M_1$  являющаяся, как мы видим, редкостью, может быть обусловлена присутствием в решетке Li или необычностью условий образования. Сопоставление с близким по составу, в том числе и по содержанию Li протолитионитом (обр. 472), не являющимся двуслойной модификацией, дает основание предполагать, что решающим в этом случае оказывается генезис.

Данные дебаеграммы подтвердили принадлежность литиевого биотита к типу  $2M_1$ ; индексы линий в области, характерной для полиморфизма, приведены в табл. 2.

Циннвальдит из ранней зоны (обр. 1143) и циннвальдит из поздней зоны (обр. 1358) принадлежат к типам  $3T$  и  $1M$  соответственно. Переход от полиморфной модификации  $3T$  к  $1M$  сопровождается увеличением содержания Li. С другой стороны, если перенести результаты исследования Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954), полученные на триоктаэдрическом флогопите, на изученные нами, также триоктаэдрические слюды, правда, с иным химическим составом, — то переход от формы  $3T$  (обр. 1143) к  $1M$  (обр. 1358) соответствует приближению к наиболее равновесной форме, что коррелируется с конкретными условиями образования.

Протолитионит (обр. 553) оказался смесью полиморфных модификаций  $3T$  и  $2M_1$ , что подтверждает переход протолитионита в мусковит, отмеченный геологическими наблюдениями. Протолитионит обр. 160 ока-

<sup>1</sup> Вторая цифра условно обозначает, что угол  $\beta = 95^\circ$ .

<sup>2</sup> Буква  $d$  обозначает неупорядоченность наложения слоев.

зался полиморфной модификацией  $3T$ . Протолитионит обр. 472 методом монокристалла не исследовался. По данным дебаеграммы, его можно отнести к модификации  $1M$  или  $3T$ , так как дополнительные слабые линии, характерные для  $2M_1$ , на снимке отсутствуют.

При сопоставлении полученных результатов с диаграммами Левинсона (Levinson, 1953) и Гинзбурга (1957), связывающими количество  $Li_2O$  с полиморфизмом, оказывается, что, во-первых, обр. 1358 не попадает в область существования однослойной слюды; во-вторых, обр. 1143, 160 и 553 удалены по составу еще больше от области  $3T$ , чем однослойный образец; в-третьих, обр. 549, дающий биотитовую структуру  $2M_1$ , вообще не имеет аналога на диаграмме, в которой  $2M_1$  имеют только диоктаэдрические литиевые слюды или слюды с небольшим избытком октаэдрических катионов (заполнено более  $\frac{2}{3}$  общего количества кислородных октаэдров). Такое несоответствие вызвано, по-видимому, необычными составом и генезисом образцов.

На всех нулевых развертках описанных образцов отсутствуют признаки неупорядоченности в наложении слоев. Подобная неупорядоченность дает на рентгенограммах двухмерную дифракцию, проявляющуюся в возникновении непрерывных полос интенсивности на кривых типа  $Ok_l$  с постоянным  $k$  при  $k \neq 3n$ . В то время как по литературным данным (Hendricks, Jefferson, 1939) в случае триоктаэдрических биотитов часто присутствуют непрерывные полосы двухмерной дифракции, Амелинке и Декейзер (Amelinckx, Dekeyser, 1952) считают, что неупорядоченность в биотитах обусловлена обычно высокой температурой их кристаллизации. Отсутствие неупорядоченности в рассматриваемом случае говорит, по-видимому, о спокойных условиях роста и низкой температуре кристаллизации биотита. О справедливости подобного предположения можно судить и по сравнительной простоте выбора однородных и совершенных монокристаллов для рентгеновской съемки, обычно же процесс отборки хорошего, не нарушенного напряжениями и трещинами монокристалла слюды бывает долгим и трудоемким (подобная трудность возникла при выборе монокристалла флогопита).

Снимок монокристалла флогопита (обр. 141) обнаружил, что последний является полиморфной модификацией  $3T$ . Этот флогопит, как и трёхслойный, фигурирующий в работе Смитта и Иодера (Smith, Joder, 1956), взятый из известняков, дает не наиболее устойчивый тип для чистого флогопита (последний чаще всего дает полиморфную модификацию  $1M$ ). На снимке заметны очень слабые полосы двумерной дифракции, отсутствующие на всех других снимках. Следовательно, при последовательном наложении слоев флогопита друг на друга иногда происходит ошибка наложения, выражающаяся в смещении последовательных слоев на  $\pm \frac{nb}{3}$ . Но имеем ли мы в данном случае дело с ошибкой в наложении трёхслойных пачек, или с переслаиванием трёхслойного флогопита с беспорядочно наложенным однослойным, — решить без детальных расчетов интенсивностей трудно.

При сравнении дебаеграм обр. 141 с данными Иодера и Ойгстера (Joder, Eugster, 1954) по синтетическому, чисто магниальному флогопиту видна разница между ними в распределении интенсивностей, связанная, по-видимому, с наличием железа в кристаллической решетке исследованного нами флогопита.

Два литийсодержащих мусковита снимались только методом порошка. Оба они хорошо проиндицировались в решетке  $2M_1$  с распределением интенсивностей, характерным для диоктаэдрического минерала. Различия химического состава наших образцов не сказалось на полиморфизме.

По литературным данным, мусковиты разного состава, возникшие в неодинаковых условиях, также, как правило, дают структуру  $2M_1$ .

Что касается сопоставления рентгеновских данных с оптикой, то слюды с полиморфизмом  $3T$  должны быть близки к одноосным. Это подтверждается данными табл. 3.

В заключение нужно подчеркнуть, что полученные результаты не дают возможности однозначно решить вопрос о том, что являлось решающим фактором для образования той или иной полиморфной модификации слюды — химический состав или условия образования. По-видимому, каждая конкретная серия образцов дает свой ответ на этот вопрос. Приводимые в литературе данные рентгеновского изучения слюд неполные — они не сопровождаются детальными сведениями о химическом составе, условиях нахождения и генезисе слюд; поэтому нам не удалось использовать этот материал для выводов и пришлось основываться почти исключительно на сравнении слюд, изученных нами. Поэтому наши результаты следует рассматривать как накопление фактического материала по сопоставлению химизма слюд, их структуры и условий образования в природе.

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Химический состав слюд иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.

Химический состав биотита из крупнозернистых порфировидных гранитов значительно отличается от среднего химического состава биотита

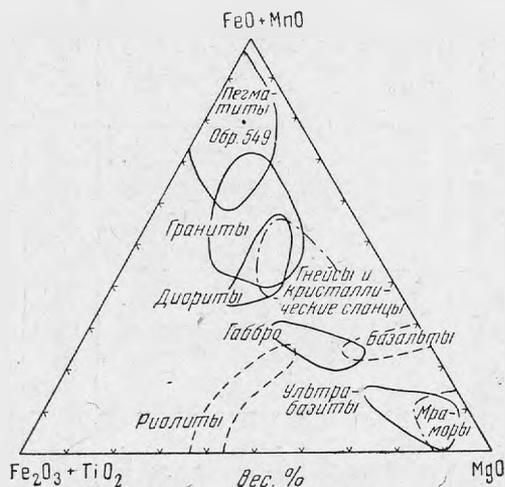


Рис. 5. Вариации химического состава биотита в зависимости от типа породы (диаграмма составлена Jodes a. Eugster, 1954, по данным Heinrich, 1946)

гранитов, определенного П. Н. Чирвинским (1953). Можно отметить в нем повышенное содержание  $Al_2O_3$  на 3%,  $FeO$  — на 7%,  $MnO$  — на 1%,  $K_2O$  — на 1%;  $Li_2O$  — 0,8 против 0,21% (кроме того, наш биотит содержит  $Rb_2O$  и  $Cs_2O$ );  $F$  — на 2%; пониженное содержание  $Fe_2O_3$  на 6–7%,  $MgO$  — на 6%,  $CaO$  и  $Na_2O$  — на 1% (наш биотит их почти не содержит),  $H_2O$  — на 1%. Следует упомянуть и наличие в изученном нами биотите незначительной примеси олова.

Указанные особенности исследованного образца находят отражение и при нанесении его состава на сводную диаграмму вариации химического состава биотита (рис. 5), заимствованную у Иодера и Ойгстера (Joder,

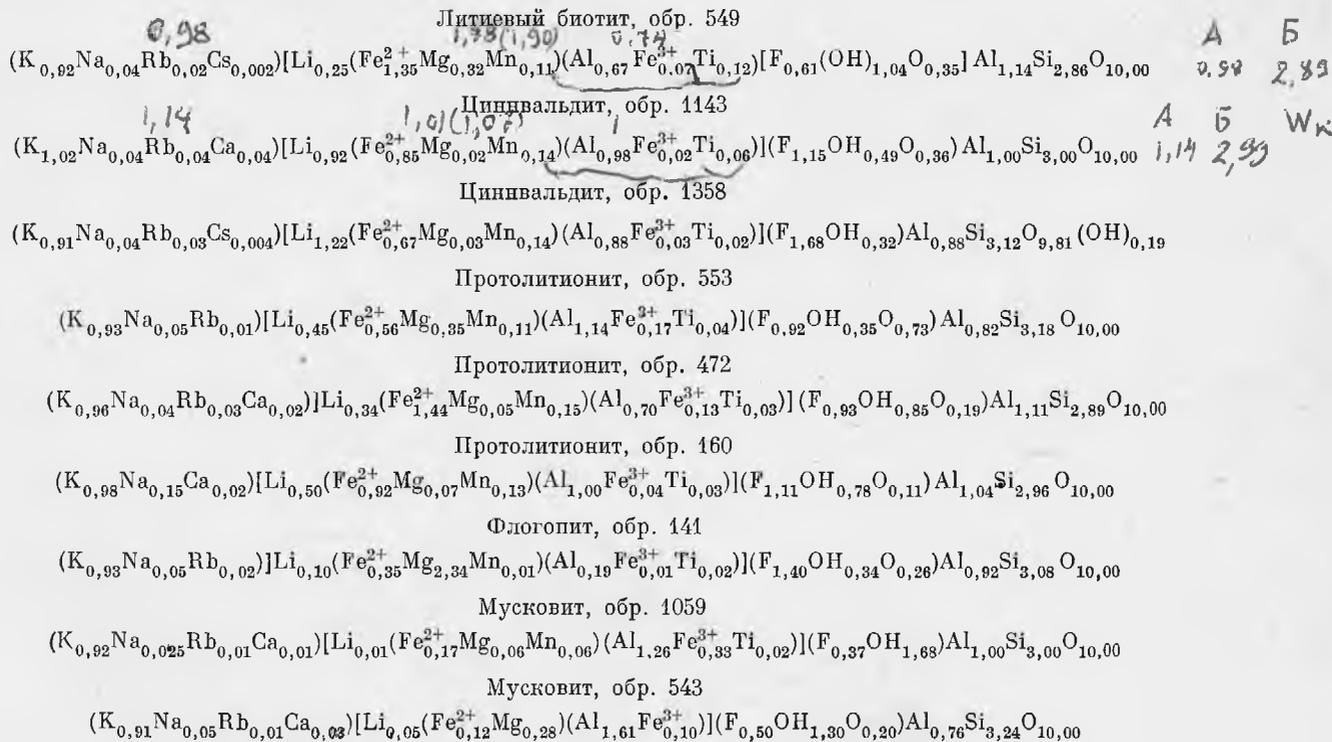
Таблица 3

## Химический состав слюд (вес. %)

Компоненты	Слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит							Флогопит из призмальной оторочки кварцевой жилы, залегающей в аэроконтатковой зоне, обр. 141	Мусковит из околосильного слюдяно-кварцевого грейзена		
	средний химический состав биотита гранитов, по П. Н. Чирвинскому (1953)	литиевый биотит из крупнозернистого порфировидного гранита, обр. 549	циннвальдит из гранитной дайки с ритмично-зональным строением		протолитионит		из околосильного слюдяно-кварцевого грейзена		из постройного моно-минерального грейзена, обр. 160	обр. 1059	обр. 543
			из ранней зоны, обр. 1143	из поздней зоны, обр. 1358	обр. 553	обр. 472					
SiO <sub>2</sub>	36,46	36,93	40,56	43,92	43,80	38,42	39,75	43,05	45,30	47,66	
TiO <sub>2</sub>	1,25	2,11	1,10	0,41	0,75	0,60	0,50	0,29	0,35	0,02	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,15	19,86	22,73	21,00	22,89	20,35	23,21	13,32	27,63	29,69	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,17	1,28	0,30	0,50	2,95	2,23	0,71	0,24	6,25	1,89	
FeO	14,46	20,92	13,68	11,32	9,11	19,65	14,80	5,78	2,94	2,10	
MnO	0,36	1,64	2,31	2,40	1,73	2,36	2,15	0,19	1,07	—	
MgO	8,70	2,76	0,18	0,32	3,21	0,47	0,66	22,30	0,56	2,74	
CaO	0,98	Следы	0,43	0,00	0,00	0,26	0,24	0,00	0,16	0,40	
BaO	0,01	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,04	Не опр.	Не опр.	Не опр.	
K <sub>2</sub> O	8,23	9,31	10,84	9,96	9,99	9,96	10,40	9,88	10,44	10,52	
Na <sub>2</sub> O	0,91	0,24	0,35	0,31	0,28	0,24	1,05	0,40	0,22	0,38	
Li <sub>2</sub> O	0,21	0,80	3,07	4,26	1,51	1,12	1,41	0,36	0,23	0,19	
Rb <sub>2</sub> O	Не опр.	0,49	0,95	0,85	0,49	0,60	0,66	0,40	0,33	0,26	
Cs <sub>2</sub> O	»	0,05	0,06	0,14	0,04	0,04	0,02	0,02	0,014	0,00	
F	0,18	2,50	4,88	7,46	4,00	3,92	4,85	6,21	1,70	2,30	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,87	1,96	1,03	0,93	0,81	1,70	1,76	0,56	3,58	2,90	
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не опр.	0,06	0,00	0,00	0,14	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	
WO <sub>3</sub>	»	»	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Следы	Не опр.	Не опр.	Не опр.	
Сумма . . .	99,94	100,91	102,47	103,78	101,70	101,89	102,37	103,00	100,77	101,05	
— F <sub>2</sub> = O	—	1,05	2,05	3,10	1,68	1,65	2,03	2,72	0,71	0,97	
Итого . . .	—	99,86	100,42	100,68	100,02	100,24	100,34	100,28	100,06	100,08	
Аналитик		Т. М. Митюшина		В. М. Некрасова			Д. Н. Гнязева	В. М. Некрасова	Т. М. Митюшина	Н. Н. Нисенбаум	
Уд. вес	—	3,133	3,040	2,989	2,985	3,106	3,050	2,912	2,913	2,860	
Осность	—			Одноосные отрицательные					Двуосные отрицательные		
Ng	—	1,636 *	1,598	1,578	1,589	1,616	1,601	1,561	1,620	1,593	
Nm	—	1,636	1,598	1,576	1,589	1,613	1,599	1,561	1,611	1,589	
Np	—	1,569	1,562	1,545	1,571	1,566	1,561	1,529	1,567	1,553	
Ng — Np	—	0,069	0,040	0,033	0,027	0,045	0,040	0,036	0,053	0,037	

Плеохроизм: по Ng	—	Темно-коричневый	Зеленовато-коричневый	—	Розовато-сиреневый	Зеленый с синеватым оттенком	В зеленых тонах	Буроватый	В серовато-зеленых тонах	Бесцветный
по Np	—	Коричневый почти бесцветный	Почти бесцветный	—	Розоватый, почти бесцветный	Зеленовато-желтоватый, почти бесцветный		Бесцветный		
Окраска макроскопическая	—	Черная	Черная	Темно-зеленая	Темно-зеленая	Черная	Черная	Золотисто-коричневая	Зеленая	*

\* Измерено с помощью иммерсионных жидкостей с точностью  $\pm 0,002$ .



Eugster, 1954). На этой диаграмме, представляющей компиляцию частных диаграмм состава биотита из магматических пород разных групп, составленных Генрихом (Heinrich, 1946), наш биотит попадает в центральную часть поля биотита пегматитов, а не гранитов. Возможно, что неясные пока причины необычно позднего выделения биотита во время кристаллизации гранита обусловили и повышенное содержание в нем легкоплавких компонентов — лития и железа, характерное для биотита пегматитов.

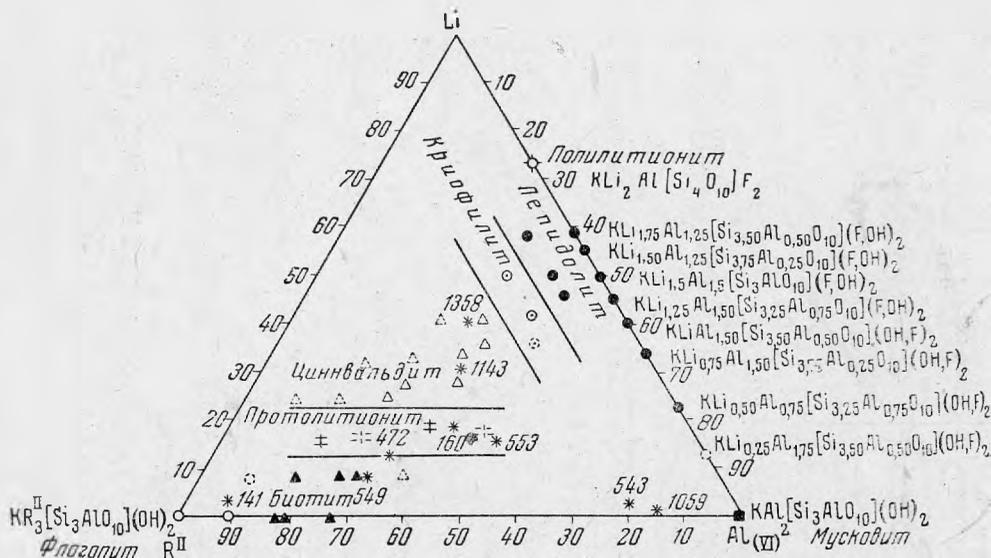


Рис. 6. Тройная диаграмма Li — R<sup>II</sup> — Al<sub>VI</sub> (по А. И. Гинзбургу, 1953). Li, R<sup>II</sup> и Al<sub>VI</sub> — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации. На диаграмме нанесены идеальные, теоретически выведенные составы слюд. Пунктиром показаны слюды, до настоящего времени в природе не известные. Звездочками нанесены изученные нами слюды

Несомненно, что эти особенности не случайны: в еще большей степени они характеризуют слюды изоморфного ряда биотит — лепидолит, встречающиеся в гранитных дайках, околосильных грейзенах и рудных жилах.

Согласно подразделению слюд ряда биотит — лепидолит, предложенному А. И. Гинзбургом (1953), описываемая слюда по содержанию лития относится к литиевому биотиту, но по относительно малому содержанию железа и магния — к протолитиониту. В диаграммах состава литиевых слюд она попадает в поле биотита вблизи его границы с полем протолитионита (рис. 6, обр. 549).

Химический состав циннвальдита, как видно из данных, приведенных в табл. 3, не постоянен. Циннвальдит из ранней зоны ориентированного роста имеет состав, соответствующий центральной части диаграммы литиевых слюд А. И. Гинзбурга (рис. 6, обр. 1143); в осевой зоне той же дайки, являющейся продуктом конечной кристаллизации в магматической камере, этот минерал относительно обогащен литием и до предела насыщен фтором<sup>1</sup>. По химическому составу циннвальдит из поздней зоны близок к выведенной А. И. Гинзбургом теоретически, ранее не

<sup>1</sup> При этом в парагенезисе с ним появляется топаз.

встреченной в природе, разновидности, относительно бедной алюминием и богатой литием (рис. 6, обр. 1358).

В состав околожильных грейзенов входит слюдка, на диаграмме состава литиевых слюд попадающая в поле протолитионита (рис. 6, обр. 553), в ту ее часть, которая соответствует теоретически выведенному составу слюд, до настоящего времени в природе не встреченному. От биотита гранитов эта слюда отличается несколько большим содержанием лития, значительно большим содержанием алюминия и меньшим — железа. Это крайне богатый алюминием среди известных к настоящему времени протолитионитов. Вторичная слюда, развивающаяся по протолитиониту, отличается от него, согласно данным спектрального анализа и судя по характеру изменения удельного веса, меньшим содержанием титана, магния и железа, наличием примеси меди ( $0,000n$ —) и бария ( $0,0n$ ). В конечные стадии изменения эта слюдка обесцвечивается, что свидетельствует о дальнейшей потере ею железа.

Другой образец протолитионита (рис. 6, обр. 472) отличается меньшим содержанием лития и особенно алюминия и значительно более высоким — железа. Последнее интересно в том отношении, что косвенно свидетельствует о близости во времени изменения боковой породы и образования жильного заполнения, так как этот образец взят из зальбанда жилы с особенно большим содержанием другого минерала железа — вольфрамита.

Расчет данных химического анализа слюды из почти мономинерального грейзена привел к формуле, также отвечающей на диаграмме полю протолитионита (рис. 6, обр. 160).

Химическая формула изученного нами флогопита соответствует железистой разновидности. По составу наш флогопит сходен с биотитом из Изумрудных копей Урала (Власов, 1938). Из данных химического анализа выявляется, что флогопит беднее исследованных нами слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит литием, железом, марганцем, алюминием и титаном.

Особенности состава флогопита объясняются тем, что он образовался в особых условиях — в среде, резко обогащенной магнием. Это обстоятельство, благодаря проявлению закона действия масс, вызвало резкое сокращение и даже лишение решетки флогопита примеси изоморфных с магнием элементов. По-видимому, с этим же связано и отсутствие зональности или какой-либо другой неоднородности окраски этой слюды, что характерно именно для флогопита и ни для одной другой слюды.

Изученный мусковит относится к магниезально-железистой разновидности минерала, на диаграмме состава слюд попадающей в участок, в котором отсутствуют другие анализы (рис. 6, обр. 1059 и 543), — в пробел в изоморфном ряду биотит — мусковит.

При сравнении состава слюд из крупнозернистого порфиroidного и мелкозернистого гранитов выявляется, что содержание щелочей (калия, натрия, рубидия и цезия) приблизительно сохраняется; сильно варьирует лишь содержание лития. По-видимому, группа элементов с координационным числом 12 является менее емкой по отношению к примесям и слабее отражает изменение условий формирования слюд. К такому же выводу пришел Генрих (Heinrich, 1946). Во всех слюдах калий и литий резко преобладают над другими щелочами. Наличие цезия отражается в формуле только магматических слюд; в гидротермальных слюдах содержание его слишком мало. Соотношение щелочей приведено в табл. 4. Из этих данных можно заключить, что отношение  $K : Na$  в магматических слюдах сходно, но уменьшается по мере перехода к более поздним генерациям. В гидротермальных слюдах это соотношение сильно колеблется.

В слюдах из мономинеральных грейзенов, по сравнению со слюдами из других образований, резко повышено содержание натрия. По-видимому, при образовании этих грейзенов, наряду с калием, но в подчиненных ему количествах, растворами приносился натрий.

Таблица 4

## Соотношение щелочей и F:Li в слюдах

Отноше- ние	Литиевый биотит	Циннвальдит		Протолитионит			Флого- пит	Мусковит	
	обр. 549	обр. 1143	обр. 1358	обр. 553	обр. 472	обр. 160	обр. 141	обр. 1050	обр. 543
K : Na	25	23	21	24	26	6	17	37	18
K : Rb	40	23	26	71	35	31	52	110	74
K : Cs	495	575	212	707	3030	1571	1500	2200	—
Rb : Cs	12	25	8	19	87	50	29	20	—
F : Li	2,4	1,3	1,4	2,0	2,9	2,3	14,0	45,0	10,0

Тяжелыми элементами — рубидием и цезием — наиболее богаты слюды магматического генезиса; отношение Rb:Cs в этих слюдах сильно колеблется (8—25). Слюды из ритмично-зональных тел обогащены рубидием; в конечные стадии кристаллизации этих тел выделялись слюды, резко обогащенные цезием, но несколько обедненные рубидием (отношение Rb:Cs в них соответствует отношению этих элементов в лепидолитах пегматитов). В гидротермальных же слюдах отношение калия как к рубидию, так и к цезию резко возросло; отношение Rb:Cs не постоянно.

Наиболее богаты железом, как выяснилось в результате определения содержания железа по графику зависимости удельного веса от состава слюд и из данных спектрального анализа (произведенного А. С. Дудыкиной), слюды из крупнозернистого гранита и гранит-порфира; слюды из мелкозернистого гранита дорудных и внутрирудных даек близки по содержанию железа к слюдам из протолитионито-кварцевых грейзенов, по-видимому, связанных с ними парагенетически. Вблизи рудных жил в слюдах из гранитов содержание железа снижается, а лития — повышается. В кварцевых жилах, как и в ритмично-зональных дайках, поздние генерации слюды обеднены железом, а в жилах, содержащих флогопит, такое же обеднение происходило и в отношении магния.

Слюды из ритмично-зональных тел, образовавшиеся в условиях замкнутой магматической камеры, особенно в конечные стадии кристаллизации, резко обогащены литием и обеднены двухвалентными элементами по сравнению со слюдами гранитов. Следовательно, с течением времени из расплава кристаллизовались слюды, все более богатые литием, занимавшим в кристаллической решетке те же места, что магний и железо в ранних слюдах. В постмагматических слюдах содержание лития резко снизилось по сравнению с его содержанием в слюдах из ритмично-зональных тел; в протолитионитах оно все же выше, чем в биотите гранитов, в флогопите и мусковите — наиболее низкое.

Максимальная фиксация лития в слюдах из ритмично-зональных тел, возможно, связана с обилием здесь альбита<sup>1</sup>; в более поздних телах

<sup>1</sup> На тесную парагенетическую связь минералов натрия и лития указывают А. Е. Ферсман, А. И. Гинзбург (1957).

слюды не ассоциируются с натровыми минералами и содержат меньше лития.

Следует обратить внимание на аналогию в характере тектонической обстановки формирования богатых литием околожильных грейзенов и литиевых пегматитов. А. И. Гинзбург отмечает как одну из характерных черт, что литиевые пегматиты появляются при вполне определенных физико-химических условиях: литиевые слюды не встречаются в пегматитах, сформировавшихся в сложных тектонических условиях характеризующихся многофазностью развития и неоднократными резкими падениями давления в процессе их становления, при которых возникала возможность удаления летучих. Он отмечает прямую зависимость между содержанием в слюдах из пегматитов фтора и лития. Отношение атомных количеств  $F:Li$  в этих слюдах, по данным А. И. Гинзбурга, близко к единице.

В изученном массиве жилы, сопровождаемые литиевыми грейзенами, также сформированы в относительно спокойной тектонической обстановке. Здесь не проявилось существенных внутрирудных подвижек; нет различных генераций минералов (за редкими исключениями) либо различных парагенезисов минералов в пределах одной рудной жилы.

Содержание лития и фтора в изученных нами слюдах (исключая флогопит) также связано прямо пропорциональной зависимостью; однако отношение атомных количеств  $F:Li$  здесь всегда больше единицы (табл. 4). Это отношение, если исключить биотит гранитов, закономерно и значительно, скачками от одной разновидности слюды к другой, увеличивается от ранних генераций слюд к поздним.

Из всех изученных нами слюд, укладываемых в приводимую А. И. Гинзбургом (1957<sub>2</sub>) схему взаимозависимости содержания фтора и лития в литиевых слюдах (ряда мусковит—лепидолит—полилитнионит), флогопит является исключением: он содержит много фтора и очень мало лития. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях среды, очень богатой магнием, последний, в соединениях, где он изоморфен с литием вследствие закона действия масс, входит в кристаллическую решетку, вытесняя литий.

Если принять предположение А. И. Гинзбурга о привносе  $Li$  в виде  $LiF$  (Гинзбург, 1957<sub>2</sub>), то напрашивается вывод, что в нашем случае рудообразование происходило в условиях, благоприятных для выноса лития (постоянный избыток фтора<sup>1</sup>), но рудоносный очаг был беден этим элементом и содержание его в растворах понижалось с течением времени, по мере снижения температуры. Особенно бедны были литием растворы, вызвавшие образование мусковитокварцевых жил.

Тот факт, что содержание лития не соответствует содержанию фтора в слюдах не только гидротермального, но и магматического генезиса, наряду с другими признаками, свидетельствует о генетическом родстве оруденения с вмещающими гранитами. Недосыщенность литием даже наиболее богатых им слюд из ритмично-зональных тел позволяет считать, распространяя на наши магматические и постмагматические образования выводы А. И. Гинзбурга (1954) о минералах — геохимических индикаторах, мало вероятным нахождение в жильных телах массива других минералов лития<sup>2</sup>.

В мусковитах, по сравнению с прочими разновидностями слюд, увеличено отношение  $OH:F$  и особенно резко —  $Fe^{3+}:Fe^{2+}$ .

<sup>1</sup> Этот вывод подтверждается и другими фактами. Напомним, что литиевые слюды содержатся в жилах, богатых фтористым топазом и флюоритом.

<sup>2</sup> Следует указать, что в других минералах массива литий, если и присутствует составляет незначительную примесь.

Отметим, что почти во всех образцах слюд ОН и F частично замещены кислородом. Не связано ли это с близповерхностными условиями образования<sup>1</sup>?

По данным спектрального анализа (аналитик А. С. Дудыкина), слюды различного химического состава содержат Li (не менее десятых долей процента), Be (десятые доли процента; в флогопите содержание этого элемента возрастает до сотых долей процента), Ba (сотые доли процента), Zr (до сотых долей процента)<sup>2</sup>, Ga (тысячные доли процента, в ритмично-зональных телах — сотые доли процента), Cu (тысячные и десятитысячные доли процента). Во всех разновидностях слюд, исключая флогопит обнаружено Sn в сотых долях процента; в слюдах из ритмично-зональных тел — сотые доли процента (в слюдах из ранних зон) и тысячные (в слюдах из осевых тел).

Только или преимущественно в слюдах изоморфного ряда биотит—лепидолит обнаружены следующие элементы: Zn — сотые доли процента, Nb — сотые доли процента (в биотите) и тысячные (в протолитионите), в слюдах из ритмично-зональных тел — от сотых долей процента (в слюдах из ранних зон ориентированного и неориентированного роста) до тысячных (в слюдах из осевых зон ориентированного роста); Sc — тысячные доли процента. В десятитысячных долях процента отмечается V — во всех образцах, за исключением биотита гранитов, флогопита и некоторых образцов мусковита (в которых обнаружены тысячные доли процента).

В слюдах изоморфного ряда биотит—лепидолит изредка (в образцах магматического происхождения) выявляется Pb; в слюдах гидротермального генезиса — протолитионитах, флогопитах и мусковитах — этот элемент не установлен. В различных разновидностях слюд, исключая мусковит, нередко присутствует в различных количествах (до сотых долей процента) Mo. Замечено, что в слюдах из ритмично-зональных тел этот элемент не обнаружен в тех случаях, когда в парагенезисе со слюдой нет молибденита. Флогопит, в отличие от других слюд, не содержит цинка и олова (в биотитах — сотые доли процента), а содержание галлия в нем снижено до тысячных долей вместо сотых долей процента в биотитах; содержит примесь никеля, хрома и бария (сотые доли процента), иногда меди, кобальта (очень слабые линии) и таллия (следы линий).

Ни в одном образце не обнаружен W.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Поскольку биотит гранитов содержит литий не только вблизи, но и на значительном удалении от рудных жил, сходство состава биотита гранитов и слюд изоморфного ряда биотит — лепидолит из наиболее ранних грейзенов и рудных жил нельзя объяснить только околожилным метасоматозом. Это сходство говорит о генетическом родстве жильных тел с вмещающими гранитами. Геохимические особенности рудоносной магмы нашли отражение в наиболее «емких» в отношении возможности содержания различных примесей и наиболее способных реагировать изменением состава на изменение физико-химических условий образования породообразующих минералах — слюдах. Это показывает, насколько справедливы были высказывания С. С. Смирнова (1947) и В. Соболева (1950)

<sup>1</sup> Глубина формирования гранитных массивов, несущих редкометальное оруденение, определяется в 2 км (Щерба, 1961).

<sup>2</sup> Отметим, что слюды из ритмично-зональных тел Ba и Zr не содержат.

о необходимости детального изучения темноцветных компонентов (слюд — в частности) в породах, особенно в гранитах.

Из диаграммы вариаций состава биотита, построенной по данным Генриха (рис. 5), видно, что состав биотита закономерно связан с содержанием в породах кремнекислоты. По мере повышения содержания последней биотиты обедняются магнием и обогащаются железом и марганцем при приблизительном сохранении содержания суммы  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ . Является общепризнанным, что породы с повышенной кислотностью образуются при более низкой температуре, чем породы с меньшим содержанием кремнекислоты; поэтому можно допустить, что и биотиты с повышенным содержанием  $FeO + MnO$  кристаллизуются при более низких температурах, чем биотиты, обогащенные  $MgO$ . Это позволяет предположить, что изученный нами биотит, обогащенный  $FeO + MnO$  более, чем известные ранее, и попадающий в поле биотита пегматитов, кристаллизовался при пониженных температурах.

Это предположение согласуется с геологическими наблюдениями — биотит гранита кристаллизовался одним из последних минералов. Поздним выделением биотита обусловлены, по-видимому, и относительное обогащение его другим легкоплавким компонентом — литием и большое сходство по составу с протолитонитом из рудных жил.

В этой связи интересно то, что наш биотит выделялся в виде исключительно редко встречающейся полиморфной модификации  $2M_1$ . До настоящего времени исследовались преимущественно биотиты вкрапленников эффузивных пород, все они оказались полиморфной модификацией  $1M$ ; биотиты метаморфических пород относятся либо к модификации  $3T$ , либо  $1M$ . Установлено, что обе эти модификации триоктаэдрических слюд устойчивы при высокой температуре.

На основании изложенного, а также учитывая, что близкая по составу слюда из грейзена кристаллизовалась в форме  $3T$ , мы пришли к выводу, что причиной кристаллизации биотита в форме  $2M_1$  явились специфические условия образования, — возможно, пониженная, по сравнению с обычной для магматических тел, температура кристаллизации. Причины же позднего выделения нашего биотита не ясны и являются специальной проблемой.

2. Поскольку литий и фтор в постмагматических образованиях гранитных массивов района парагенетически тесно связаны с бериллием, молибденом, вольфрамом, — повышенное содержание бериллия, лития и фтора в первичном минерале гранитов — биотите указывает на то, что с этими гранитами генетически связано высокотемпературное молибдено-вольфрамовое оруденение, и, следовательно, может служить косвенным поисковым признаком.

3. Один из интереснейших объектов изучения — слюды ритмично-зональных тел. Эти слюды являются средним членом изоморфного ряда биотит — лепидолит (цинквальдитом) и имеют ряд особенностей: они значительно богаче литием, фтором (на целые проценты), галлием (содержат сотые доли процента вместо тысячных во всех других образцах); очень характерно, что барий и цирконий в них не обнаружены вовсе (данные спектрального анализа). Содержание некоторых компонентов (литий, фтор) в слюдах из осевых пегматоидных линз этих тел выше, чем в слюдах из ранних зон; содержание других компонентов — ниже (железа — на целые проценты, ниобия и олова — в несколько раз: содержатся тысячные доли процента, а не сотые). Эти особенности слюд ритмично-зональных тел, как видно из фактического материала, вызваны не принадлежностью их к определенному изоморфному ряду, а условиями образования.

Характер изменения состава слюд ритмично-зональных тел (относительное обогащение циннвальдитов осевых тел литием, фтором и обеднение железом, ниобием, оловом) подтверждает вывод, сделанный нами на ос-

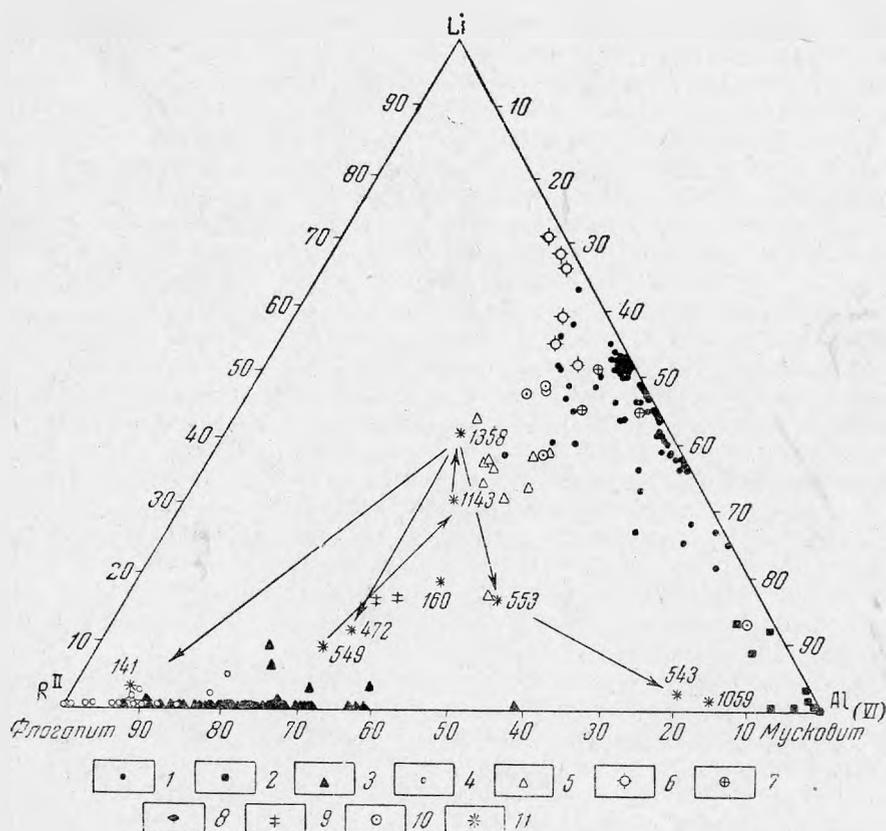


Рис. 7. Тройная диаграмма  $\text{Li}-\text{R}^{\text{II}}-\text{Al}_{(\text{VI})}$  (по А. И. Гинзбургу, 1953).  $\text{Li}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$  и  $\text{Al}_{(\text{VI})}$  — атомные количества катионов, находящихся в шестерной координации

1 — лепидолит; 2 — мусковит; 3 — биотит; 4 — флогопит; 5 — циннвальдит; 6 — полилитониит; 7 — ирвингит; 8 — тайниолит; 9 — фенгит; 10 — протолитониит; 11 — криофиллит; 12 — кукцит; 13 — изученные нами слюды: обр. 549 — литиевый биотит; обр. 1143 и 1358 — циннвальдит; обр. 553, 472 и 160 — протолитониит; обр. 141 — флогопит; обр. 1059 и 543 — мусковит. Стрелки показывают последовательность кристаллизации

новании геологических наблюдений, что кристаллизация ритмично-зональных тел происходит от их контактов к центральным частям.

Два исследованных методом монокристалла образца циннвальдита оказались разными полиморфными модификациями, при высоких температурах наиболее устойчивыми для триоктаэдрических слюд. Один из них является модификацией  $3T$ , другой, более поздний и, с большим содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  —  $1M$ . Рентгеновское исследование двух монокристаллов циннвальдитов с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  4,01 и 5,35% из коллекции Р. М. Константинова, образовавшихся в условиях, аналогичных первому из наших образцов, дает основание предположить, что решающей причиной смены модификаций  $3T \rightarrow 1M$  для данного типа слюд является химический состав. Точка перехода находится между 3,07 и 4,01%  $\text{Li}_2\text{O}$ .

4. Повышение содержания лития, сопровождаемое снижением содержания железа, в биотитах гранитов вблизи рудных жил свидетельствует о том, что при образовании грейзенов и жильного заполнения литий приносился растворами и замещал во вмещающих породах железо, поступавшее в растворы, по крайней мере частично, из вмещающих пород. Такие скрытые изменения химического состава слюды происходили вне околожильных зон грейзенов, захватывая большие площади и объемы пород, и могут служить поисковым признаком на слепые рудные тела. Подобный же процесс литиевого метасоматоза вмещающих пород — замещение магния и железа в биотите и роговой обманке литием, но уже вокруг литиевых пегматитов, — в свое время отметил А. И. Гинзбург (1959), а еще раньше — Koch a. Teucher (1951) вокруг грейзеновых месторождений.

5. Рассмотрение тройной диаграммы  $Li - R^{II} - Al$  (рис. 7) показывает, что слюды вначале обеднялись  $R^{II}$  за счет обогащения литием и лишь в ничтожной мере — алюминием (вектор, направленный к обр. 1143); затем, при постоянном соотношении  $R^{II} : Al$ , за счет этих элементов резко обогащались литием (вектор, направленный к обр. 1358), после чего еще более резко обеднялись литием, также при сохранении отношения  $R^{II} : Al_{(VI)}$  или лишь за счет уменьшения содержания  $Al$  при приблизительном постоянстве содержания  $R^{II}$ .

После образования биотита гранитов в слюдах изоморфного ряда биотит — лепидолит, за исключением слюды из мономинеральных грейзенов (обр. 160), происходило, грубо говоря, лишь изменение отношения  $Li : Al$  (слюды из гидротермальных образований богаче алюминием, а из ритмично-зональных тел — литием) при приблизительном сохранении содержания  $R^{II}$ .

Разнонаправленность вектора, отражающего характер изменения состава слюд при кристаллизационной дифференциации в ритмично-зональных телах, и вектора изменения состава слюд от конечных членов кристаллизации этих тел к гидротермальным образованиям, возможно, говорит о том, что гидротермы не являются производными ритмично-зональной кристаллизации.

6. Причиной большого содержания железа в составе изученных слюд, помимо обилия железа и недостатка серы в расплавах и растворах, явилась, вероятно, высокая температура образования. Железистые слюды (сидерофиллит, циннвальдит) установлены в ранних жилах высокотемпературных вольфрамитовых месторождений (Шерловая гора, месторождения Рудных гор). В низкотемпературных слюдах (серицит, онкозин) железо в кристаллическую решетку в сколько-нибудь заметных количествах не входит.

7. Флогопит по составу занимает в изоморфном ряду биотит — флогопит — лепидолит особое место. Он формировался в специфической магниезальной среде. Магний, вследствие проявления закона действия масс, занял в кристаллической решетке те места в октаэдрических группах, которые могли быть заняты изоморфными с ним элементами. В связи с этим флогопиты лишены примеси цинка и олова и содержат значительно меньше железа, марганца, лития, алюминия, галлия и титана. Зато в них входят, наряду с магнием, хром, никель и кобальт, а содержание  $MgO$  в нашем флогопите в 40—100 раз превышает содержание этого компонента в слюдах, развитых в гранитах. По-видимому, месторождения слюд, богатые галлием и литием, не могут быть обнаружены в магниезальной среде, что следует учитывать при поисках. На основании этих данных можно считать, что поиски на литий в районах с широким развитием магниезальных вмещающих пород должны проводиться лишь на те минералы,

в кристаллической решетке которых литий занимает иное, чем магний, положение или изоморфен не с магнием, а с каким-либо другим элементом (примером таких минералов может служить литийсодержащая роговая обманка — гольмквистит).

8. Состав растворов с течением времени упрощался, о чем можно судить по обеднению минерального состава и уменьшению содержания в жилах любых минералов, исключая кварц; одновременно снижалось содержание элементов-примесей в слюдах, на основании чего можно судить о поисковом значении слюд на сопутствующие минералы. Таким образом, наш материал позволяет расширить выводы А. И. Гинзбурга (1954) о поисковом значении минералов — геохимических индикаторов пегматитов на пневматолито-гидротермальные образования, что, вообще говоря, могло быть и не так, поскольку последние возникли в более открытой системе, в условиях более интенсивного взаимодействия растворов с вмещающими породами. Этот вывод особенно важен в отношении поисков на литий, так как из литиевых минералов, по данным А. И. Гинзбурга (1957), в зоне окисления наиболее устойчивы именно слюды.

Авторы пользуются возможностью выразить глубокую благодарность доктору геолого-минералогических наук И. Д. Борнеман-Старынкевич за ценные советы по пересчетам данных химических анализов слюд на структурные формулы и кандидату геолого-минералогических наук Р. М. Константинову, любезно разрешившему использовать для сравнения некоторые из его неопубликованных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- А р е н с Л. Х., Л и б е н б е р г У. Р. 1. Геохимическое исследование редких элементов южноафриканских минералов и пород. Литий в слюдах и полевых шпатах. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд-во АН СССР, 1952.
- А р е н с Л. Х., Л и б е н б е р г У. Р. 2. Олово и индий в слюдах по данным спектрхимических определений. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Изд-во АН СССР, 1952.
- В л а с о в К. А. Каталитическая роль фтора в процессе десиликации пегматита и генезиса берилла (Изумрудные копи, Средний Урал).— Труды Ломоносовского ин-та геохимии, кристаллографии и минералогии, вып. IX, 1938.
- Г и н з б у р г А. И. О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах.— Докл. АН СССР, 98, № 2, 1954.
- Г и н з б у р г А. И., Б е р х и н С. И. О составе и химической конституции литиевых слюд.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 5, 1953.
- Г и н з б у р г А. И. 1. Некоторые особенности геохимии лития.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Г и н з б у р г А. И. 2. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Гинзбург А. И. К вопросу о взаимодействии вмещающих пород и гранитных пегматитов натро-литиевого типа.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 9, 1959.
- Д р и ц В. А., К а ш а е в А. А. Рентгенографическое изучение монокристалла каолинита.— Кристаллография, 5, № 2, 1960.
- Л е й з е р з о п М. С. Синтетическая слюда и ее применение в производстве новых электро- и теплоизоляционных материалов.— Труды ВНИИАсбестцемент, вып. 9, 1958.
- О с т р о в с к и й И. А., П е т р о в В. П. Материалы по связи окраски и химического состава магнезиально-железистых слюд.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 36, 1940.
- С м и р н о в С. С. Некоторые общие вопросы изучения рудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1946.
- С о б о л е в В. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов. Мин. сборник Львовск. геол. об-ва, № 4, 1950.

- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов. Слюды.— Труды Ин-та геол. рудн. мест., петрогр., минер. и геохимии АН СССР, вып. 4, 1956.
- Чирвинский П. Н. Средний химический состав главных минералов изверженных, метаморфических и осадочных пород. Гостеолиздат, 1953.
- Ямзин И. И., Тимофеева В. А., Шашкина Т. И., Белова Е. Н., Глики Н. В. Структура и морфологические особенности фтор-флогопита и теинолита.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 84, № 4, 1955.
- Amelinckx S. et Dekeyser W. Le polytypisme des minéraux micacés et argileux.— Comptes rendus de la dix-neuvième session, 1952.
- Bradley W. F. Current progress in silicate structures.— Clays and clay minerals, 1957.
- Foster M. Interpretation of the composition of trioctahedral Micas.— Geolog. survey profes. paper 354-B, 1960.
- Gower J. A. X-ray measurement of the iron-magnesium ratio in biotites.— Amer. J. Sci., 255, № 2, 1957.
- Heinrich E. W. Studies in the mica group: the biotite-phlogopite series.— Amer. J. Sci., 244, № 12, 1946.
- Heinrich E. W., Levinson A. Studies in the mica group. Mineralogy of the rose muscovites.— Amer. Miner., 38, № 1—2, 1953.
- Heinricks S., Jefferson M. Polymorphism of the mica with optical measurements.— Amer. Miner., 24, № 12, 1939.
- Joder H. S., Eugster H. P. Phlogopite synthesis and stability range.— Geochimica et Cosmochimica Acta, 6, 1954.
- Joder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites.— Geochimica et Cosmochimica Acta, 8, 1955.
- Kohn J. A., Hatch R. A. Synthetic mica investigations, VI: X-ray and optical data on synthetic fluor-phlogopite.— Amer. Miner., 40, № 1, 2, 1955.
- Koch W., Teuscher E. O. Die zonale Verteilung des Lithiums in osterzgebirgischen Greisen.— Neues Jahrb. f. Miner., 82. H. 1/2, 1951.
- Levinson A. Studies in the mica group. Relationship between polymorphism and composition in the muscovite-lepidolite series.— Amer. Miner., 38, № 1—2, 1953.
- Newham R. E., Brindly G. W. The crystal structure of dickite.— Acta cryst. 9, 1956.
- Radoslovich E. W. The structure of muscovite,  $KA_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ .— Acta cryst., 13, 1960.
- Smith J. V., Joder H. S. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs.— Amer. Miner., 40, № 1—2, 1956.
- Tokitinda, Rustum Roy. OH—F exchange in fluorine phlogopite.— Amer. Miner., 41, № 11-12, 1956.